






Process for the Preparation of 3,3-dimethyl-allyl Alcohol

Patent number: DE3021414
Publication date: 1980-12-11
Inventor: MENCONI AUGUSTO (IT); GOZZO FRANCO (IT)
Applicant: MONTEDISON SPA
Classification:
- **International:** C07C29/09; C07C29/00; (IPC1-7): C07C33/03;
C07C27/02
- **European:** C07C29/09A
Application number: DE19803021414 19800606
Priority number(s): IT19790023316 19790606

Also published as:

 SU1116977 (A1)
 NL8003199 (A)
 JP56012327 (A)
 GB2051067 (A)
 FR2458529 (A1)

more >>

Report a data error here

Abstract not available for DE3021414

Abstract of corresponding document: **GB2051067**

A 3,3-dimethyl-allyl halide is reacted with a n alkaline salt of a carboxylic acid in an aqueous solution and in the presence of a phase- transfer catalyst to yield a 3,3- dimethyl-allyl ester which is then hydrolysed by treatment with an aqueous solution of alkaline hydroxide, in the presence of a phase- transfer catalyst to yield 3,3-dimethyl- allyl alcohol.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

51

Int. Cl. 3:

C 07 C 33/03

C 07 C 27/02

18 BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

DE 30 21 414 A 1

11

Offenlegungsschrift 30 21 414

21

Aktenzeichen:

P 30 21 414.3

22

Anmeldetag:

6. 6. 80

23

Offenlegungstag:

11. 12. 80

31

Unionspriorität:

22 23 31

6. 6. 79 Italien 23318 A-79

52

Bezeichnung:

Verfahren zur Herstellung von 3,3-Dimethylallylalkohol

71

Anmelder:

Montedison S.p.A., Mailand (Italien)

74

Vertreter:

Schmied-Kowarzik, V., Dr.; Dannenberg, G., Dipl.-Ing.;
Weinhold, P., Dr.; Gudel, D., Dr.; Schubert, S., Dipl.-Ing.; Pat.-Anwälte,
8000 Frankfurt u. 8000 München

72

Erfinder:

Menconi, Augusto, Mailand; Gozzo, Franco, San Donato Milanese,
Mailand (Italien)

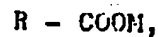
DE 30 21 414 A 1

- 14 -

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von 3,3-Dimethylallylalkohol
gekennzeichnet durch folgende Stufen:

- a) Umsetzen eines 3,3-Dimethylallylhalogenids, insbesondere des Chlorids oder Bromids, das gegebenenfalls in einem inerten Lösungsmittel, welches mit Wasser nicht mischbar ist, gelöst ist, mit einem Alkalisalz einer Carbonsäure der allgemeinen Formel



worin

R = H, Alkyl, Benzyl, Aryl,

M = Na, K,

bedeuten

in einer wässrigen Lösung und in Anwesenheit eines Phasenübertragungskatalysators, wobei man einen 3,3-Dimethylallylester erhält und

- b) Hydrolyse des gegebenenfalls in einem inerten Lösungsmittel, das mit Wasser nicht mischbar ist, gelösten 3,3-Dimethylallylestern durch Behandlung mit einer wässrigen Lösung von Alkalihydroxid in Anwesenheit eines Phasenübertragungskatalysators.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Phasenübertragungskatalysator ein cyclischer Polyäther (Kronenäther), ein Phosphoniumsalz oder vorzugsweise ein quarternäres Ammoniumsalz, insbesondere ein quarternäres Ammoniumhalogenid, verwendet wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 - 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Phasenübertragungskatalysator ein Tetrabutylammoniumbromid in Mengen zwischen etwa 0,1 und 10 Mol.-% bezogen auf das 3,3-Dimethylallylhalogenid verwendet wird.

030050/0956

ORIGINAL INSPECTED

4. Verfahren nach Anspruch 1 - 3, dadurch gekennzeichnet,
daß das 3,3-Dimethylallylhalogenid als solches oder in
einem inerten Lösungsmittel, das mit Wasser nicht misch-
bar ist, vorzugsweise: Benzol, Methylenchlorid, Petrol-
äther gelöst, verwendet wird.
5. Verfahren nach Anspruch 1 - 4, dadurch gekennzeichnet,
daß das Alkalisalz der Carbonsäure in einem Molverhältnis
von etwa 1 - 2 bezogen auf das 3,3-Dimethylallylhalogenid
verwendet wird.
6. Verfahren nach Anspruch 1 - 5, dadurch gekennzeichnet,
daß als Alkalisalz der Carbonsäure Natrium - oder
Kaliumacetat verwendet wird.
7. Verfahren nach Anspruch 1 - 6, dadurch gekennzeichnet,
daß als wässrige Lösung des Alkalisalzes der Carbonsäure
eine gesättigte Lösung, gegebenenfalls in Anwesenheit
ungelösten Salzes, verwendet wird.
8. Verfahren nach Anspruch 1 - 7, dadurch gekennzeichnet,
daß die Reaktion von 3,3-Dimethylallylhalogenid und dem
Alkalisalz der Carbonsäure durchgeführt wird, indem
das Halogenid, das gegebenenfalls in einem inerten orga-
nischen Lösungsmittel, das nicht mit Wasser mischbar ist,
gelöst ist, langsam zu einer konzentrierten Lösung des
Alkalisalzes in Anwesenheit eines Phasenübertragungs-
katalysators zugegeben wird, wobei man die wässrige
Lösung heftig rührt.
9. Verfahren nach Anspruch 1 - 8, dadurch gekennzeichnet,
daß die Reaktion von 3,3-Dimethylallylhalogenid und
dem Alkalisalz der Carbonsäure bei einer Temperatur
zwischen etwa 0° und 80° C, vorzugsweise zwischen
Raumtemperatur und etwa 60° C, durchgeführt wird.

10. Verfahren nach Anspruch 1 - 3, dadurch gekennzeichnet, daß der 3,3-Dimethylallylester mit einer wässrigen Lösung eines Alkalihydroxids als solchem oder in einem inerten organischen Lösungsmittel, das nicht mit Wasser mischbar ist, vorzugsweise: Benzol, Methylenchlorid oder Petroläther gelöst, umgesetzt wird.
11. Verfahren nach Anspruch 1 bzw. 10, dadurch gekennzeichnet, daß als 3,3-Dimethylallylester 3,3-Dimethylallylacetat verwendet wird.
12. Verfahren nach Anspruch 1 bzw. 10 - 11, dadurch gekennzeichnet, daß als Alkalihydroxid NaOH oder KOH verwendet wird.
13. Verfahren nach Anspruch 1 bzw. 10 - 12, dadurch gekennzeichnet, daß das Alkalihydroxid in einem Molverhältnis zwischen etwa 1 und 2 bezogen auf den 3,3-Dimethylallylester verwendet wird.
14. Verfahren nach Anspruch 1 bzw. 10 - 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktion von 3,3-Dimethylallylester und der wässrigen Lösung von Alkalihydroxid durchgeführt wird, indem der Ester langsam als solcher oder in einem inerten organischen Lösungsmittel, das nicht mit Wasser mischbar ist gelöst, zu der Alkalilösung in Anwesenheit eines Phasenübertragungskatalysators zugegeben wird, wobei die Alkalilösung heftig gerührt wird.
15. Verfahren nach Anspruch 1 bzw. 10 - 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktion zwischen dem 3,3-Dimethylallylester und der Alkalilösung bei einer Temperatur von etwa 0°C - 60°C, vorzugsweise zwischen Raumtemperatur und etwa 50°C, durchgeführt wird.

3021414

4

PATENTANWÄLTE

~~Dipl.-Ing. P. WIRTH~~ Dr. V. SCHMIED-KOWARZIK

Dipl.-Ing. G. DANNENBERG · Dr. P. WEINHOLD · Dr. D. GÜDEL
Dipl.-Ing. S. Schubert

TELEFON (089) 335024
335025

SIEGFRIEDSTRASSE 8
8000 MÜNCHEN 40

K.2/43
Wd/Sh

MONTEDISON S.p.A.
31, Foro Buonaparte
Mailand / Italien

Verfahren zur Herstellung von 3,3-Dimethylallyl-
alkohol.

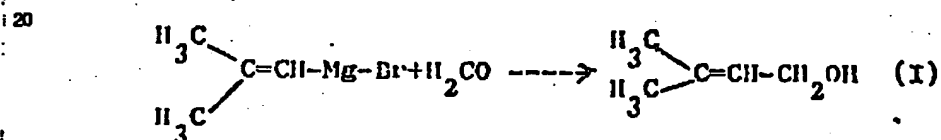
030050/0956

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 3,3-Dimethylallylalkohol (3-Methyl-but-2-en-1-ol); insbesondere bezieht sie sich auf ein Verfahren zur Herstellung des genannten Alkohols, wobei ein 3,3-Dimethylallylhalogenid zu einem 3,3-Dimethylallylcarbonsäureester umgesetzt wird, wonach dieser Ester hydrolysiert wird.

10 Diese beiden Reaktionen werden mittels des Phasenübertragungsverfahrens durchgeführt.

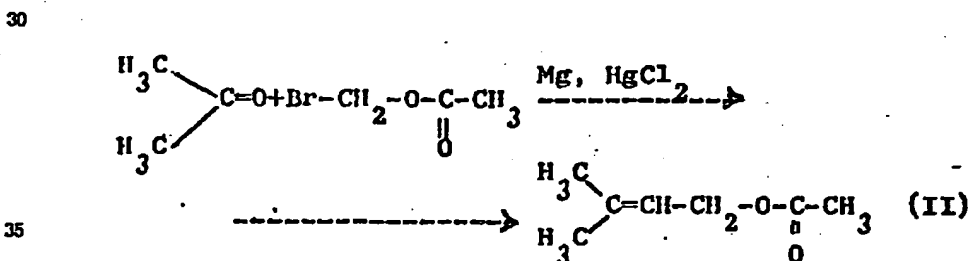
Aus der Literatur sind verschiedene Verfahren zur Synthese von 3,3-Dimethylallylalkohol bekannt.

15 Bei einigen dieser Verfahren werden Magnesium-organische Verbindungen ("Grignard"-Verbindungen) verwendet. Zum Beispiel ist eine Umsetzung von 2,2-Dimethylvinylmagnesiumbromid und Formaldehyd beschrieben worden:



(Siehe H. Normant, "Compte Rendue Acad.Science" Paris, 25 240 314, 1955)

sowie die Umsetzung von Aceton und 2-Bromäthylacetat in Anwesenheit von Magnesium und Quecksilberchlorid gefolgt von einer Hydrolyse:



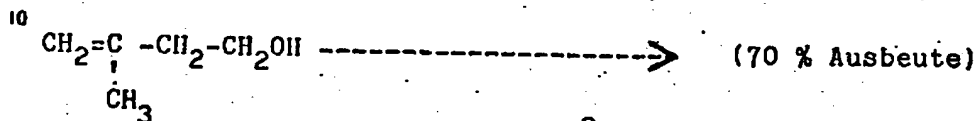
(Siehe R. F. Miller, F.F. Nord, "Jour.of Org.Chem" 16, 728, 1951)

- 6 -

Die genannten Verfahren sind industriell kaum anwendbar. Es ist nämlich erforderlich, in einem wasserfreien Medium zu operieren, und die Ausbeuten sind gering.

Weiterhin sind Verfahren bekannt, welche die Isomerisation von 2-Methyl-buten-4-ol betreffen:

1) H_2 , Pd/C

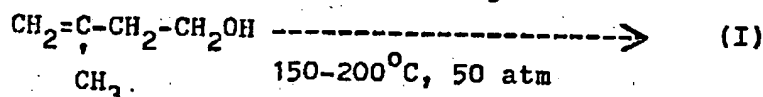


2) 125-130°C, 6 Stunden.

(deutsche Patentanmeldung DOS 1 901 709, BASF)

und

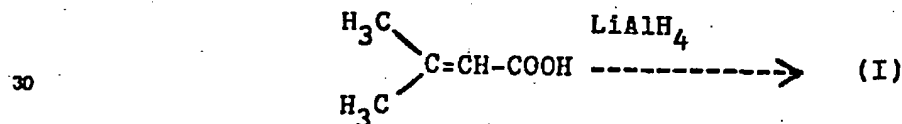
$Fe(CO)_5$



(französische PS 1 594 968 der BASF).

Bei diesen Verfahren wird in Anwesenheit von entzündbaren und explosiven Gasen gearbeitet und, im Falle von Kohlenmonoxid, sogar in Anwesenheit giftiger Gase.

Es ist auch ein Syntheseverfahren beschrieben worden, das die Reduktion von β,β -Dimethylarylsäure betrifft:



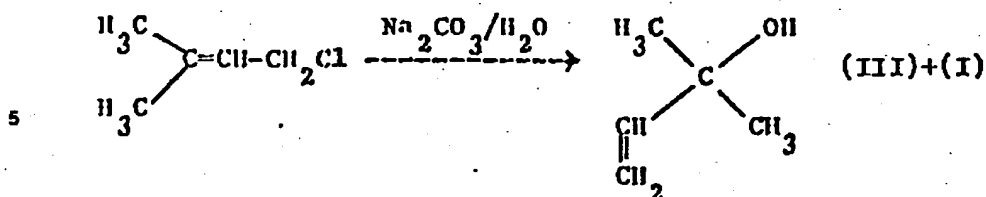
(Jour. of Chem. Soc. (c) 811, 1971).

Jedoch ist die Gefährlichkeit des Lithiumaluminiumhydrids, das als Reduktionsmittel verwendet wird, hinreichend bekannt.

Die direkte Hydrolyse von 3,3-Dimethylallylhalogenid mit Basen in einem wässrigen Medium führt nicht zu 3,3-Dimethylallylalkohol oder allenfalls in sehr kleinen Mengen, wobei das Hauptprodukt aus einem Isomerisationsprodukt, dem 3-Methyl-buten-3-ol besteht.

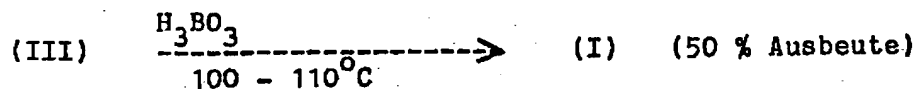
030050/0956

3
- 4 -



(Siehe Beilstein R. III 1 Seite 795).

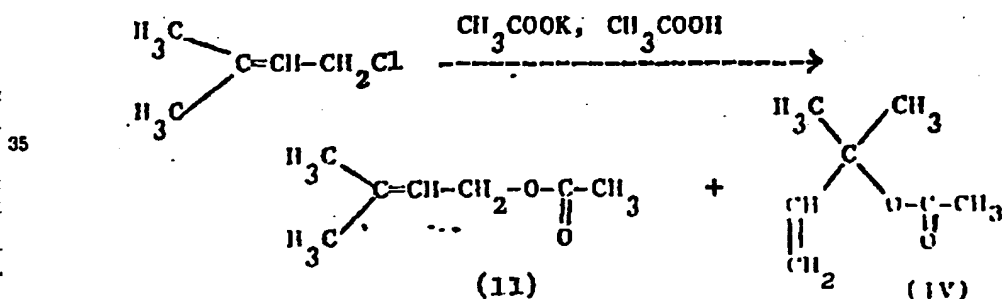
Der so erhaltene tertiäre Alkohol (III) kann durch Behandlung mit Borsäure zu 3,3-Dimethylallylalkohol umgesetzt werden:

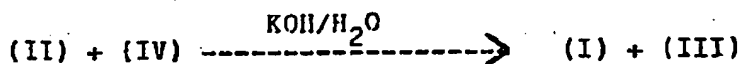


(Siehe I.N. Nazarov, S.S.Yufit, Zhur.Obs.Khim 29, 783, 1959 Chemical Abstract 54, 1280b).

Ein entsprechendes Gesamtverfahren müßte demnach eine Reihe von Verfahrensschritten vorsehen und die Stufen umfassen Hydrolyse des Halogenids, Isomerisation der Verbindung (III) zu Verbindung (I) mit Borsäure (dies hätte jedoch nur die Anreicherung von (I) in der Mischung zur Folge, wobei dieser Verfahrensschritt eine Ausbeute von 50 % ergibt) sowie die Trennung durch fraktionierte Destillation von (I) von (III) und die Rückführung der letztgenannten Verbindung.

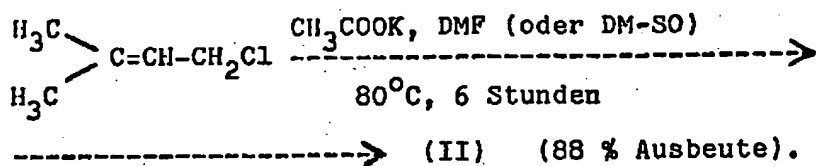
Es ist auch ein Syntheseverfahren beschrieben worden, das die Acetoxylierung von 3,3-Dimethylallylhalogenid mit nachfolgender Hydrolyse des acetoxylierten Produktes betrifft.





(Siehe I. N. Nazarov, I. N. Azerbaev, Zhur. Obs. Khim 18,
 5 407, 1968 - Chemical Abstract 43, 114 g, 1969).
 Diese Acetoxylierung ist jedoch von Isomerisationsreaktionen
 begleitet. Tatsächlich werden etwa 30 % eines acetoxylierten
 Isomeren (IV) gebildet. Wenn diese Mischung dann der
 Hydrolyse unterzogen wird, findet eine weitere Isomerisation
 10 statt, so daß der tert. Alkohol (III) als das Hauptprodukt
 der Umsetzung erhalten wird.

Erst kürzlich ist ein Verfahren zur Acetoxylierung von
 3,3-Dimethylallylchlorid ohne die Bildung unerwünschter
 15 Isomerisationsprodukte beschrieben worden:



20 (Siehe japanische Patentanmeldung J 52 095606, Nippon Zeon
 K.K.).

Das obige Verfahren hat jedoch den großen Nachteil, daß
 aprotische polare Lösungsmittel verwendet werden, die sehr
 25 teuer und schwer wiederzugewinnen sind.

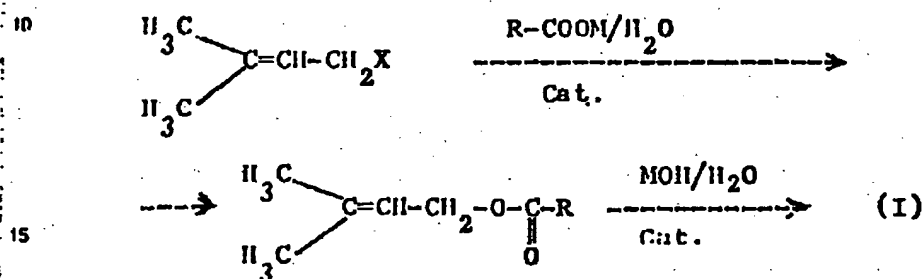
Darüberhinaus ist es nach Erhalt des acetoxylierten Produktes
 (II) erforderlich, die Hydrolyse mit all den damit ver-
 bundenen Nachteilen, wie oben beschrieben wurde, anzuwenden.

30 Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Schaffung eines
 Verfahrens zur Synthese von 3,3-Dimethylallylalkohol, das
 aus zwei aufeinanderfolgenden Schritten oder Stufen besteht.

Beim ersten Schritt wird ein 3,3-Dimethylallylhalogenid,
 35 das gegebenenfalls in einem organischen Lösungsmittel ge-
 löst sein kann, mit einem Alkalisalz der Carbonsäure in
 wässriger Lösung in Anwesenheit eines Phasenübertragung-
 katlaysatoren umgesetzt, wobei man den entsprechenden
 3,3-Dimethylallylester erhält.

Der zweite Schritt besteht in der Hydrolyse von 3,3-Dimethylallylester, gegebenenfalls in Lösung in einem organischen Lösungsmittel, durch Behandlung mit einer wässrigen Lösung eines Alkalihydroxids in Anwesenheit eines Phasenübertragungskatalysatoren.

Das Verfahren kann schematisch wie folgt dargestellt werden:



worin: X = Cl, Br;

R = H, Alkyl, Benzyl, Aryl;

M = Na, K;

Cat = Phasenübertragungskatalysator

bedeuten.

Sofern R für eine Alkylgruppe steht, enthält diese vorzugsweise 1 bis 3 Kohlenstoffatome, sofern sie eine Arylgruppe bedeutet, ist sie vorzugsweise eine Phenylgruppe.

Das erfindungsgemäße Herstellungsverfahren erlaubt die Gewinnung von 3,3-Dimethylallylalkohol mit hoher Ausbeute ohne die Bildung unerwünschter Isomerisationsprodukte. Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren werden sehr preiswerte Lösungsmittel sowie Reaktionsteilnehmer mit einem sehr geringen Gefährlichkeitsgrad verwendet. Daher ist dieses Verfahren außerordentlich leicht durchzuführen.

Im einzelnen basiert der erste Verfahrensschritt der Umsetzung im wesentlichen auf der Verwendung eines Zweiphasensystems aus einer organischen und einer wässrigen Phase jeweils in Anwesenheit eines Phasenübertragungskatalysatoren.

- 1 -

Die organische Phase besteht aus dem 3,3,-Dimethylallylhalogenid entweder als solchem oder in einem inerten organischen Lösungsmittel, welches nicht mit Wasser mischbar ist wie⁵ z. B. Benzol, Methylenchlorid, Petroläther, gelöst.

Allgemein wird bevorzugt, in Abwesenheit eines organischen Lösungsmittels zu arbeiten und zwar aus Gründen der leichteren Durchführbarkeit sowie aus ökonomischen Gründen.

¹⁰ Ausgezeichnete Ergebnisse erzielt man auch, wenn man technisches Halogenid, das aufgrund der Anwesenheit von Isopren verunreinigt ist, verwendet.

¹⁵ Die wässrige Phase besteht aus einer wässrigen Lösung eines Alkalisaales einer Carbonsäure wie z. B. einem Propionat, einem Phenylacetat, Natrium- oder Kaliumbenzoat oder vorzugsweise Natrium- oder Kaliumacetat.

Die Menge an verwendetem Alkalicarboxylat entspricht^x im allgemeinen einem Molverhältnis von 1-2 bezogen auf das Allylhalogenid.

Um das Volumen auf ein Minimum zu reduzieren, wird vorzugsweise eine gesättigte wässrige Lösung verwendet, gegebenenfalls in Anwesenheit von ungelöstem Alkalicarboxylat bei²⁵ Raumtemperatur.

Als Phasenübertragungskatalysator kann ein Phosphoniumsalz, ein Kronenäther oder vorzugsweise ein quarternäres Ammoniumsalz, das im allgemeinen billiger ist, verwendet werden.³⁰ Es können auch Ammoniumsalze auf Polymerträgern verwendet werden.

Als quarternäres Ammoniumsalz kann ein Alkylammoniumhalogenid (Chlorid oder Bromid) wie z. B. Trimethylbenzylammoniumchlorid, Tricaprylylmethylammoniumchlorid oder Tetrabutylammoniumbromid verwendet werden.

³ Die Menge an verwendetem quarternären Ammoniumsalz kann zwischen 0,1 und 10 Mol-% bezogen auf das Substrat betragen.

Um die anfängliche exotherme Aktivität der Reaktion besser zu regeln ist es vorzuziehen, mit etwa 0,5 - 1 % Ammoniumsalz zu arbeiten.

030050/0956

Die Reaktionstemperatur ist nicht kritisch. Es ist leicht möglich, bei 0° - 80°C zu arbeiten, auch wenn im allgemeinen eine Temperatur zwischen Raumtemperatur und 50°C vorzuziehen ist.

Die Dauer der Reaktion hängt von der Art der Reaktionsteilnehmer, von der Katalysatormenge und der Reaktionstemperatur ab.

Im allgemeinen ist die Umsetzung innerhalb von 1 - 3 Stunden vollständig erfolgt.

Bei einer speziellen Ausführungsform der Erfindung wird die erste Verfahrensstufe wie folgt durchgeführt:

Ein Reaktor, der mit einem Rührer und einem Thermometer ausgerüstet ist, wird bei Raumtemperatur mit der vorbestimmten Menge an Alkalicarboxylat und einer ausreichenden Menge Wasser, um den größten Teil des Alkalicarboxylats sowie den Phasenübertragungskatalysator zu lösen, beschickt.

Die Reaktionsmischung wird dann gerührt, während langsam das 3,3-Dimethylallylhalogenid, das gegebenenfalls in einem organischen Lösungsmittel gelöst ist, zugegeben wird. Die Temperatur neigt zu spontanem Anstieg und wird deshalb mit Hilfe eines äußeren Kühlbades aus kaltem Wasser bei 35°C gehalten. Nach vollständiger Zumischung und nach Aufhören der exothermen Reaktion kann die Mischung für 1 - 2 Std. auf $50 - 60^{\circ}\text{C}$ erhitzt werden, um die Reaktion vollständig ablaufen zu lassen.

Die organische Phase wird unter Zuhilfenahme der üblichen Labortechniken zur Gewinnung des 3,3-Dimethylallylester abgetrennt. Um zum nachfolgenden Verfahrensschritt übergehen zu können, braucht der Ester nicht gereinigt zu werden, sondern man kann ihn als solchen weiterverwenden.

Auch im zweiten Verfahrensschritt ist eine organische Phase, eine wässrige Phase und ein Phasenübertragungskatalysator anwesend.

Die organische Phase besteht aus dem 3,3-Dimethylallylester, der z. B. wie vorstehend beschrieben erhalten wurde und

ist gegebenenfalls in einem organischen Lösungsmittel, das nicht mit Wasser mischbar ist wie z. B.: Benzol, Methylenchlorid, Petroläther, gelöst.

- 5 Die wässrige Phase besteht aus einer wässrigen Lösung von Alkalihydroxid (KOH, NaOH).

Die Konzentration der wässrigen Alkalihydroxid-Lösungen ist nicht entscheidend. Es wird jedoch bevorzugt, Lösungen mit einer Konzentration von etwa 50 - 60 Gew.-% zu verwenden.

- 10 Im allgemeinen wird ein Überschuß an Alkalihydroxid in Bezug auf den Ester verwendet.

- 15 Als Phasenübertragungskatalysator kann jeder der Katalysatoren verwendet werden, der unter Stufe 1 beschrieben worden ist und zwar in den gleichen Mengen.

Die Reaktionszeit hängt von verschiedenen Faktoren wie z. B. der Art der Reaktionsteilnehmer, der Katalysatormenge und der Reaktionstemperatur ab.

- 20 Im allgemeinen ist die Umsetzung nach einer Zeitspanne von 1 - 3 Stunden vollständig erfolgt. Entsprechend einer zweckmäßigen Ausführungsform wird die zweite Stufe wie folgt durchgeführt:

- 25 Ein Reaktor, der mit einem Rührer und einem Thermometer ausgestattet ist, wird mit der wässrigen Lösung des Alkalihydroxids und dem Phasenübertragungskatalysator beschickt. Dann wird die Mischung heftig gerührt, während langsam der 3,3-Dimethylallylester, der gegebenenfalls in
30 einem organischen Lösungsmittel gelöst ist, zugegeben wird. Die anfängliche exotherme Reaktion wird geregelt und die Temperatur mit Hilfe eines äußeren Kaltwasserbades bei 35°C gehalten. Danach wird die Mischung gegebenenfalls für 1-2 Stunden auf 50°C erhitzt, um die Umsetzung zu vervollständigen.

- 35 Dann wird die organische Phase abgetrennt und nach üblichen Labortechniken behandelt. Der so erhaltene 3,3-Dimethylallylalkohol kann durch Destillation gereinigt werden.

Es ist wichtig, daß unter den in der zweiten Verfahrensstufe beschriebenen Versuchsbedingungen die direkte Hydrolyse des 3,3-Dimethylallylhalogenids nicht stattfindet (siehe Beispiel 3).

Das erfindungsgemäße Verfahren bietet also zahlreiche Vorteile, von denen die Hauptvorteile nachstehend zusammengefaßt werden:

- 10 - Das beschriebene Verfahren erlaubt eine Gewinnung von 3,3-Dimethylallylalkohol in hoher Ausbeute;
- das Reaktionsprodukt ist frei von Nebenprodukten der Isomerisationsreaktion;
- die Durchführung des Verfahrens ist besonders einfach und es sind keine komplizierten Ausrüstungen wie z. B. Hochdruckreaktoren erforderlich;
- 15 - es werden keine gefährlichen oder schwer zugänglichen Reaktionsteilnehmer, Katalysatoren oder Lösungsmittel verwendet;
- 20 - das Ausgangsprodukt für beide Verfahrensstufen braucht nicht besonders rein zu sein, sondern es kann technisches 3,3-Dimethylallylhalogenid verwendet werden, wobei es sogar bis zu 20 % Isopren enthalten kann, und es ist nicht notwendig, den 3,3-Dimethylallylester, der in der ersten
- 25 Stufe erhalten wurde, zu reinigen.

Aus der bisherigen Beschreibung geht klar hervor, daß die zwei Stufen des Verfahrens unabhängig voneinander durchgeführt werden können.

- 30 Der erste Verfahrensschritt kann auch nur zur Herstellung von 3,3-Dimethylallylester ohne Umsetzung des letzteres zu 3,3-Dimethylallylalkohol angewendet werden.

Darüberhinaus kann die zweite Stufe auch separat zur Hydrolyse eines 3,3-Dimethylallylesters jedweder Herkunft angewendet werden, da diese nicht auf die Hydrolyse des 3,3-Dimethylallylesters aus der ersten Verfahrensstufe beschränkt ist.

- 11 -

Wenn man in Betracht zieht, was nach dem Stand der Technik über katalytische Phasenübertragungsreaktionen bekannt ist, ist es naheliegend, daß das erfindungsgemäße Verfahren auch mit anderen Verfahren, die reine technologische Alternativen darstellen, durchgeführt werden kann wie z. B. den Polyphasensystemen, die bei der Phasenübertragungstechnik ^{allgemein} verwendet werden, wie z. B. jene, die in Kapitel 1 der "Phase Transfer Catalysis Principles and Techniques" von C.M. Starks und C. Liotta, Academic Press New York, 1978, beschrieben worden sind.

Der 3,3-Dimethylallylalkohol findet in der organischen Chemie verschiedene Anwendung.

Die Hauptanwendungsgebiete beziehen sich auf die Synthese natürlicher organischer Substanzen (Terpen-Derivate), auf die Herstellung aromatisierender Substanzen sowie auf die Herstellung von Pestiziden.

Zum Beispiel ist 3,3-Dimethylallylalkohol das Ausgangsprodukt für die Synthese von Pestiziden der Pyrethroidgruppe. (Siehe K. Kondo, K. Matsui, A. Negishi in "Synthetic Pyrethroids", T. Elliot, ACS Symposium Series Nr. 42 S-128 - 136).

Die folgenden Beispiele dienen der näheren Erläuterung der Erfindung.

Beispiel 1

Herstellung von 3,3-Dimethylallylacetat (II)

Ein Glaskolben, der mit einem Rührer und einem Thermometer ausgerüstet war, wurde wie folgt beschickt:

- 2 Mol Kaliumacetat,
- 0,01 Mol Tetrabutylammoniumchlorid,
- 50 ccm Wasser.

Diese Mischung wurde bei Raumtemperatur fortlaufend gerührt. Innerhalb 1 Stunde wurde dabei langsam 1 Mol 3,3-Dimethyl-

- 1/2 -

allylbromid (von technischer Reinheit mit etwa 20 Gew.-% Isopren) zugemischt.

Während dieser Zugabe stieg die Temperatur der Mischung spontan an. Daher wurde die Temperatur mit Hilfe eines äußeren Kaltwasserbades bei etwa 35°C gehalten. Nach vollständiger Zugabe wurde die Mischung 2 Stunden lang unter Rühren bei 60°C gehalten.

Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Reaktionsmischung filtriert, um die ungelösten Salze zu entfernen. Die organische Phase wurde dann abgetrennt, mit Wasser gewaschen, bis man einen neutralen pH-Wert erhielt, und schließlich wurde das Wasser mit wasserfreiem Natriumsulfat entzogen.

Auf diese Weise erhielt man 130 g eines Rohproduktes aus 92 % (bestimmt durch Gas-Flüssigkeitschromatographie) 3,3-Dimethylallylacetat (93 %ige Ausbeute), welches durch Destillation gereinigt werden kann.
(Kp = 149 - 151°C)

Die IR- und NMR-Spektren bestätigten die angenommene Struktur. Bei der Gas-Flüssigkeitschromatographie wurden keine Maxima festgestellt, die auf Isomerisationsprodukte hingen.

Beispiel 2

Herstellung von 3,3-Dimethylallylalkohol (I)

Zu einer Mischung aus:

- 2 Mol Kaliumhydroxid (85 %ige Konzentration)
- 0,01 Mol Tetrabutylammoniumbromid,
- 50 ccm Wasser,

die fortwährend bei Raumtemperatur gerührt wurde, wurde innerhalb von 1 Stunde 130 g des Rohproduktes, das man nach Beispiel 1 erhalten hatte und das 92 % 3,3-Dimethylallylacetat enthielt, langsam zugegeben.

Da die Temperatur während der Zugabe zu spontanem Anstieg neigte, wurde diese mit Hilfe eines äußeren Kaltwasserbades geregelt.

Nach vollständigem Zumischen und nachdem die exotherme Reaktion aufgehört hatte, wurde die Mischung 2 Stunden bei

030050/0956

- 13 -

50° C gerührt. Dann ließ man die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abkühlen, worauf diese filtriert, die organische Phase abgetrennt und mit Wasser gewaschen wurde, bis ein neutraler pH-Wert erreicht war. Danach wurde das Wasser mit wasserfreiem Natriumsulfat entzogen.

Der 3,3-Dimethylallylalkohol wurde dann durch Destillation gereinigt ($K_p = 140 - 142^\circ \text{C}$).

Man erhielt 69 g Reinsubstanz (I) mit einer Reinheit von 96 % (bestimmt durch Gas-Flüssigkeitschromatographie).

Es traten keine Maxima auf, die auf Isomerisationsprodukte hinwiesen.

Die NR- und NMR-Spektren bestätigten die angenommene Struktur. Die Gesamtausbeute des Verfahrens betrug 80 % bezogen auf das 3,3-Dimethylallylbromid.

Beispiel 3

Dieses Beispiel zeigt, daß unter den in Beispiel 2 beschriebenen Verfahrensbedingungen keine direkte Hydrolyse des 3,3-Dimethylallylbromids auftritt.

0,1 Mol technisches 3,3-Dimethylallylbromid wurden innerhalb von 5 Minuten zu einer 85 %igen Kaliumhydroxidlösung (0,2 Mol) in 5 ccm Wasser in Anwesenheit von 0,32 g Tetrabutylammoniumbromid zugegeben.

Es wurde keine exotherme Reaktion beobachtet.

Die Reaktionsmischung wurde 1 Stunde lang bei Raumtemperatur gerührt. Während dieser Zeit wurden in periodischen Abständen Proben entnommen, die durch IR-Spektroskopie untersucht wurden. Innerhalb 1 Stunde wurde keine Reaktion beobachtet.

Das 3,3-Dimethylallylbromid wurde vollständig wiedergewonnen.

Es ist also ersichtlich, daß als Phasenübertragungskatalysatoren vorzugsweise solche verwendet werden, die 1 bis 10 Kohlenstoffatome in jeder Alkylgruppe enthalten. Die Alkylgruppen können auch substituiert sein, beispielsweise durch einen Phenylrest (insbesondere einen Benzylrest bildend).

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.